

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-333660

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl. C22C 45/02
C22C 38/00
C22C 38/06
C22C 38/54

(21)Application number : 07-136792 (71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 02.06.1995 (72)Inventor : INOUE AKIHISA

(54) IRON-BASE METALLIC GLASS ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an Fe-base metallic glass alloy in which the temp. interval between the crystallization starting temp. and the glass transition temp. in a supercooled liq. is specified.

CONSTITUTION: An Fe-base alloy in which the temp. interval of a supercooled liq. expressed by the formula of $\Delta T_x = T_x - T_g$ (T_x denotes the crystallization starting temp. and T_g denotes the glass transition temp.) is regulated to $\geq 40K$ is prepd.

This Fe-base alloy contains Fe, the other metals and semimetals. As the semimetals, at least one or more kinds among P, C, B and Ge are used, and as the other metals, at least one or more kinds among metallic elements (Al, Ga, In and Sn) in the groups IIIB and IVB are used. Thus, the Fe-base metallic glass alloy obtd. as a bulky alloy extremely thicker than the conventional amorphous alloy thin strip and having excellent magnetic properties can be produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333660

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 45/02			C 2 2 C 45/02	
38/00	3 0 2		38/00	3 0 2 Z
38/06			38/06	
38/54			38/54	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-136792

(22) 出願日 平成7年(1995)6月2日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内(無番地) 川内

住宅11-806

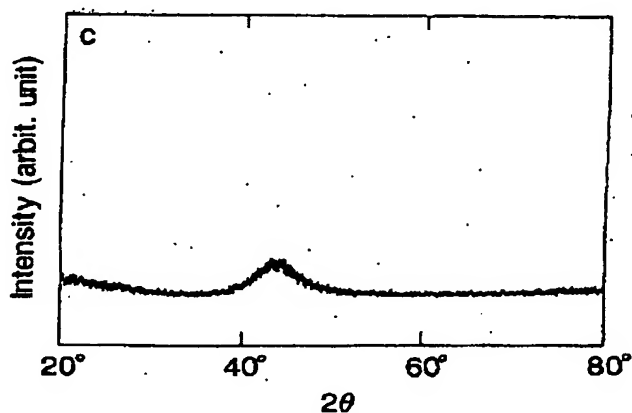
(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 Fe系金属ガラス合金

(57) 【要約】

【目的】 次式で表わされる過冷却液体の温度間隔 ΔT_x 【数1】 (T_x は、結晶化開始温度を、 T_g は、ガラス遷移温度を示す) が40K以上のFe系金属ガラス合金。

【効果】 バルク状態として、磁性特性を有するガラス相合金(glassy alloy)が実現される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次式で表わされる過冷却液体の温度間隔 ΔT_x

【数 1】

$$\Delta T_x = T_x - T_g$$

(T_x は、結晶化開始温度を、 T_g はガラス遷移温度を示す。) が 40 K 以上の Fe 系合金からなることを特徴とする Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 2】 その組成に、Fe とともに、他の金属と半金属元素とを含有する請求項 1 の Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 3】 半金属元素が、P、C、B および Ge の少くとも 1 種以上である請求項 2 の Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 4】 他の金属元素が、第 III B 族および第 IV B 族の金属元素の少くとも 1 種以上である請求項 2 または 3 の Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 5】 他の金属元素として、Al および Ga、In もしくは Sn の少くとも 1 種が含有されている請求項 2 ないし 4 のいずれかの Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 6】 その組成が、原子百分率として、

Al : 1 ~ 10 %

Ga : 0.5 ~ 4 %

P : 9 ~ 15 %

C : 5 ~ 7 %

B : 2 ~ 10 %

Fe : 残部

であって、不可避的不純物が含有されてもよい請求項 1 ないし 5 のいずれかの Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 7】 その組成に、原子百分率で、Ge 0.5 ~ 4 % が含有されている請求項 6 の Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 8】 その組成に、原子百分率で、Nb、Mo、Hf、Ta、W および Cr の少くとも 1 種以上が 7 % 以下含有されている請求項 1 ないし 7 のいずれかの Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 9】 その組成に、原子百分率で 10 % 以下の Ni および / または 30 % 以下の Co が含有されている請求項 1 ないし 8 のいずれかの Fe 系金属ガラス合金。

【請求項 10】 請求項 1 ないし 9 のいずれかの合金をアニール処理してなる Fe 系金属ガラス合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、Fe 系金属ガラス合金に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、従来のアモルファス合金の薄帯に比べてはるかに大きな厚みのあるバルク状合金として得られ、優れた磁気特性をも有している新しい金属ガラス合金 (glassy alloy) に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来より多元合金のある種のもの、結晶化の前に過冷却液体の状態にある広い温度領域を有し、これらは、金属ガラス合金 (glassy alloy) を構成することが知られている。そして、この金属ガラス合金は、従来公知のアモルファス合金薄帯に比べてはるかに厚いバルク状の合金となることも知られている。

【0003】 たとえば、このような金属ガラス合金としては、 $Ln-Al-TM$ 、 $Mg-Ln-TM$ 、 $Zr-Al-TM$ 、 $Hf-Al-TM$ 、 $Ti-Zr-B-TM$ (Ln はランタノイド金属、 TM は遷移金属を示す) 系等の組成のものが知られている。しかしながら、従来知られているこれらの金属ガラス合金はいずれも室温において磁性を持つことはなく、この点において工業的利用には大きな制約があった。

【0004】 各種の組成合金において過冷却液体状態を示すとしても、これらの過冷却液体の温度間隔 ΔT_x 、すなわち結晶化開始温度 (T_x) とガラス遷移温度 (T_g) との差 ($T_x - T_g$) が小さく、現実的には金属ガラス形成能に乏しく実用性のないものであることを考慮すると、上記の通りの広い過冷却液体の温度領域を持ち、冷却によって金属ガラスを構成することのできる合金の存在は、従来公知のアモルファス合金の薄帯としての厚みの制約を克服するもので、冶金学的には大いに注目されるものである。しかしながら、実用的には、常温での磁性を持たない従来の金属ガラス合金ではどうしても限界があった。

【0005】 この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであって、従来技術の限界を克服し、バルク状金属として製造可能で、しかも磁性材料としての利用が可能な、新しい金属ガラス合金を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この発明は、上記通りの課題を解決するものとして、次式で表わされる過冷却液体の温度間隔 ΔT_x

【0007】

【数 2】

$$\Delta T_x = T_x - T_g$$

【0008】 (T_x は、結晶化開始温度を、 T_g はガラス遷移温度を示す) が 40 K 以上の Fe 系合金からなることを特徴とする Fe 系金属ガラス合金 (glassy alloy) を提供する。また、この発明は、上記の合金として、その組成に Fe とともに、他の金属と半金属元素とを含有することや、他の金属が第 III B 族および第 IV B 族の金属元素の少くとも 1 種以上であること、半金属元素が P、C、B および Ge の少くとも 1 種以上であること等もその態様としている。

【0009】

【作用】 この発明は、上記の通りの、これまでに知られ

ていないバルク状合金としての構成を可能とする、室温磁性を有する新しい金属ガラス合金を提供するものである。鉄系の合金としては、 $Fe-P-C$ 、 $Fe-P-B$ 、 $Fe-Ni-Si-B$ 系等の組成のものがガラス遷移を示すものとして観察されているが、これらの過冷却液体の温度間隔 ΔT_x はいずれも25 K以下と極めて小さく、实际的に金属ガラス合金として構成することはできない。これに対し、この発明は、この過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が、40 K以上、さらには60 K以上という顕著な温度領域を持つものとして、これまでの知見からは Fe 系合金としては全く予期されなかったものである。しかも、磁性特性についても優れたこの発明の合金は、まさに新規で、これまでのアモルファス合金が薄帯としてしか現実的でないのに比べ、はるかにその実用性に優れたものと言える。

【0010】この発明の合金は、その組成については、上記の通り、 Fe を主成分とし、さらに他の金属と半金属元素とを含有したものとして示すことができる。このうちの他の金属は、周期表の第IIA族、第IIIAおよびIIIB族、第IVAおよびIVB族、第VA族、第VIA族および第VIIA族のうちから選択できるものであるが、なかでも、第IIIB族、第IVB族の金属元素が好適なものとして示される。たとえば、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Sn（スズ）である。

【0011】また、Ti、Hf、Cu、Mn、Nb、Mo、Cr、Ni、Co、Ta、W等の金属も配合することができる。また、半金属元素としては、たとえばP（リン）、C（炭素）、B（ホウ素）、Ge（ゲルマニウム）が例示される。より具体的に例示すると、この発明では、その組成が原子百分率で、

Al: 1~10%
Ga: 0.5~4%
P: 9~15%
C: 5~7%
B: 2~10%
Fe: 残部

であって、不可避免の不純物が含有されていてもよい Fe 系金属ガラス合金が示される。Ge 0.5~4%が含有されていてもよい。

【0012】そして、さらには、Nb、Mo、Cr、Hf、Ta、Wを7%以下含有しても合金組成が、Ni 10%以下、Co 30%以下の含有合金組成等も例示される。いずれの場合でも、この発明においては、 Fe 系金属ガラス合金は、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x は、40 K以上、さらには60 K以上である。以上の通りのこの発明の金属ガラス合金においては、溶製して鋳造により、あるいは単ロールもしくは双ロールによる急冷によって、さらには液中紡糸法や溶液抽出法によって、高圧ガス噴霧によって、バルク状体、リボン状体、線状体、

粉末等の形状として製造することができる。この製造において、従来公知のアモルファス合金の場合に比べ、たとえば10倍以上の厚み、径の大きさの合金を得ることができる。

【0013】これらは室温において磁性を示し、またアニール処理により、より良好な磁性を示す。このため、優れたSoft ferromagnetic特性を有する材料として各種の応用に有用なものとなる。なお、製造について付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状等によって、好適な冷却速度が決まるが、通常は $1 \sim 10^2 \text{ K/s}$ 程度の範囲を目安とすることができる。そして、実際には、ガラス相(glassy phase)に、結晶相としての Fe_3B 、 Fe_2B 、 Fe_3P 等の相が析出するかどうかを確認することで決めることができる。

【0014】そこで、以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明の金属ガラス合金について説明する。

【0015】

【実施例】

実施例 1

Fe 、AlおよびGaの金属と、 $Fe-C$ 合金および $Fe-P$ 合金およびBとを原料として、Ar雰囲気下においてこれら原料を誘導溶解し、原子組成比が $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$ の合金塊を製造した。このものより、単ロール法によって、Ar雰囲気下、断面積が $0.02 \times 1.5 \text{ mm}^2$ のリボンを作成した。このものは、金属ガラス状態(glassy nature)にあることを、X線回折とTEMにより確認した。また、ガラス遷移と結晶化については、differential Scanning Calorimeter (DSC)により評価した。

【0016】図1および図2は、電子線回折パターンと、X線回折パターンとを示したものであり、いずれのものも、上記の合金がガラス相のものであることを示している。また、図3はDSC曲線を示したものであって、この図3より、ガラス遷移(T_g)と結晶開始(T_x)温度との差($T_x - T_g$)としてある過冷却液体の温度間隔は61 Kであることがわかる。

【0017】Differential thermal analyzer (DTA)によって、スキャン速度 0.33 K/s で測定した上記合金の融点(T_m)は、 1271 K であり、 T_g/T_m の比は0.58であった。さらにこの合金の磁性特性を評価したところ、室温での 1.59 kA/m でのヒステリシスB-H曲線は、As-quenchedのもの、 723 K での600 sのアニール処理後のものは、各々、図4に示す通りのものとなった。BsおよびHc、 λ_s 、 μ_e は各々次の表1の通りであった。

【0018】

【表1】

	As-quenched	Annealed
B _s (T)	1.07	1.07
H _c (A/m)	12.7	5.1
λ s	2.0×10^{-8}	—
μ e at 1 kHz	3600	9000

【0019】この結果は、上記の金属ガラス合金が、優れたSoft Ferromagnetic特性を有していることを示している。

実施例 2

実施例 1 と同様にして、原子組成が、Fe₇₃Al₅Ga₂P₁₁C₅B₄の合金を溶製して、Cu 金型において射出成形して、断面円形の棒状合金試料を作成した。その長さは約 50 mm とし、その径は、0.5 ~ 2.0 mm とした。成形時の圧力は 0.05 MPa とした。

【0020】その外表面を観察したところ、滑めらかな表面と良好な金属光沢を有していることそして、成形性も良好であることが確認された。次いで、0.5% 弗化水素酸および 99.5% 蒸留水の溶液により 293 K で 10 s エッチングした後に、その断面を光学顕微鏡により観察したところ、結晶相の存在は全く確認されず、ガラス相からなることがわかった。

【0021】X 線回折の結果を径 0.5 mm、および 1.0 mm のものについて図 5 に示したが、 $2\theta = 43.6$ 度の周辺にブロードなピークが観察されるだけで、結晶相に対応するピークは全く確認されないことがわかる。これによって、その径が 1.0 mm であっても、得られた合金はガラス相からなるものであることが

わかる。

【0022】また、図 6 は、0.5 mm 径および 1.0 mm 径の合金試料と、実施例 1 と同様のリボン状試料とについての DSC 曲線を示したものである。いずれのものも、ガラス遷移温 (T_g) が 732 K、結晶化開始温度 (T_x) が 785 K であって、過冷却液体の温度間隔 (ΔT_x) は、53 K であることがわかる。図 7 は、ヒステリシス B-H 曲線を示したものである。そして、磁性特性は実施例 1 と同等のものとして確認された。

【0023】もちろん、この発明は、以上の例によって何ら限定されるものではない。その組成、製造法、アニール処理、形状等について様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0024】

【発明の効果】この発明は、以上詳しく説明した通り、従来のアモルファス合金薄帯の厚み等の制約を克服し、バルク状態として提供可能であって、しかも磁性特性を有するものとして応用が期待される Fe 系金属ガラス合金が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 としての図面に代わる電子線回折パターン写真である。

【図 2】実施例 1 としての X 線回折パターン図である。

【図 3】実施例 1 としての DSC 曲線図である。

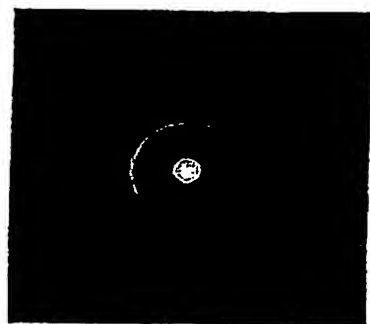
【図 4】実施例 1 としての B-H 曲線図である。

【図 5】実施例 2 としての X 線回折図である。

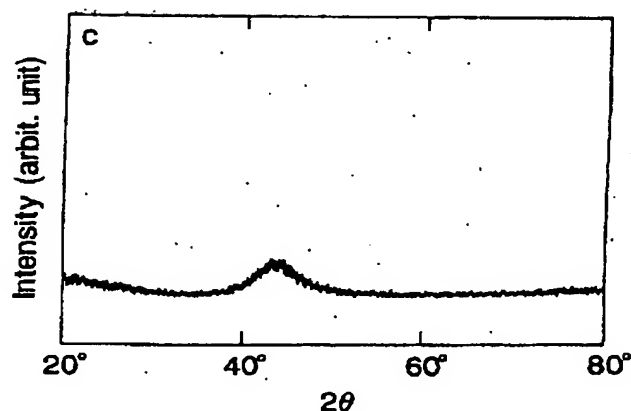
【図 6】実施例 2 としての DSC 曲線図である。

【図 7】実施例 2 としての B-H 曲線図である。

【図 1】

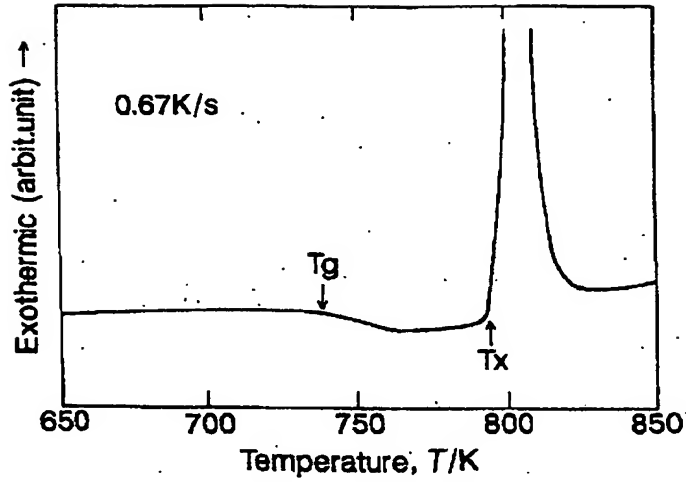


【図 2】

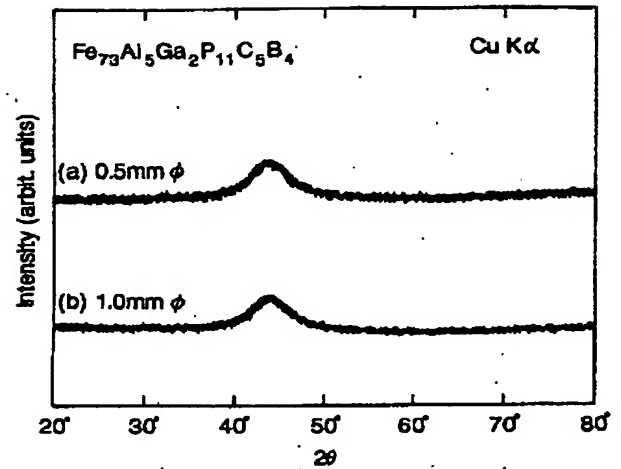


BEST AVAILABLE COPY

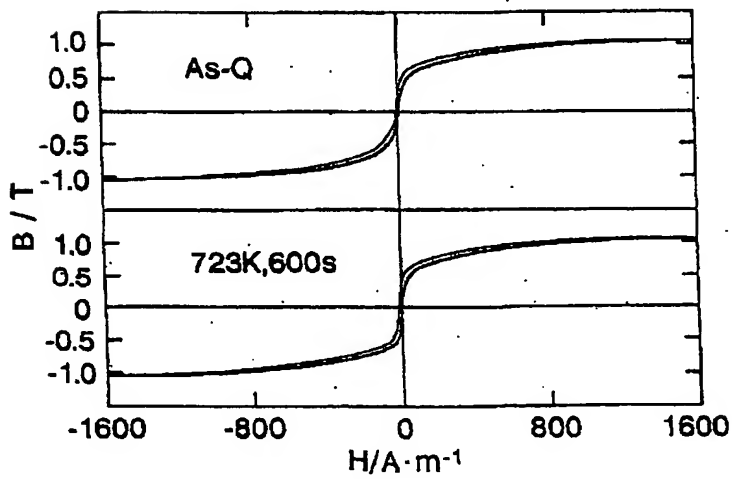
【図 3】



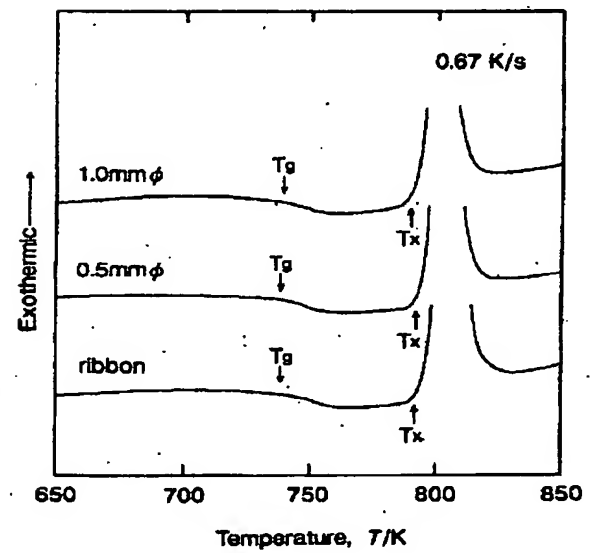
【図 5】



【図 4】



【図 6】



【図7】

